

**Method for the production of propene by metathesis of c4 to c9-olefins****Publication number:** DE10143160**Publication date:** 2003-03-20**Inventor:** ROEPER MICHAEL (DE); STEPHAN JUERGEN (DE)**Applicant:** BASF AG (DE)**Classification:****- international:** C07C6/04; C07C11/06; C07C6/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07C6/00; C07C7/04; C07C11/06**- european:** C07C6/04; C07C11/06**Application number:** DE20011043160 20010904**Priority number(s):** DE20011043160 20010904**Also published as:**

WO03020669 (A1)

EP1427686 (A1)

US2004242944 (A1)

EP1427686 (A0)

**Report a data error here****Abstract of DE10143160**

The invention relates to a method for the production of propene by multiple execution of the following sequence of steps, whereby in step 1 a mixture M1, essentially comprising unbranched C4- to C9 monoolefins (Components 04-9), 0 to 15 mol. % ethylene (component E), based on the components 04-9, 0 to 100 mol. % saturated hydrocarbons (components KG), based on the components 04-9, 0 to 30 mol. % olefins with more than 9 hydrocarbon atoms (components 0 > 9), based on components 04-9, 0 to 1 mol. %, based on the components 04-9, propene (component 03), 0 to 10 mol. %, based on the components 04-9, of other hydrocarbons (components KS), is brought into contact with a metathesis catalyst at a temperature of 20 to 350 DEG C, with the proviso that the molar proportion of the sum of the 1-olefins and the sum of the 2-olefins to the sum of the components 04-9 and 0 > 9 is at least 0.5 %, so long as the mixture M1 is not simultaneously or previously subjected to an isomerisation, correspondingly changing the proportion of 1- and 2-olefins, thus producing a mixture M2. In step II a mixture M1 is produced from a mixture M2 whereby a) propene and optionally components 0 > 9 and components KS are completely or partially removed and b) amounts of components 04-09 are added, a maximum of 1 mol. % of component E, based on the added amounts of components 04-09 and optionally other saturated or olefinically-unsaturated hydrocarbons, based on the added amounts of components 04-09, are added.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 43 160 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 6/00**  
C 07 C 11/06  
C 07 C 7/04

⑳ Aktenzeichen: 101 43 160.0  
㉒ Anmeldetag: 4. 9. 2001  
㉔ Offenlegungstag: 20. 3. 2003

**DE 101 43 160 A 1**

㉑ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:  
Röper, Michael, Prof. Dr., 67157 Wachenheim, DE;  
Stephan, Jürgen, Dr., 68163 Mannheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Propen durch Metathese von C<sub>4</sub>-bis C<sub>9</sub>-Olefinen

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Propen durch mehrfaches Durchlaufen der nachfolgend genannten Schrittfolge, wobei man  
I. in Schritt I eine Mischung M1, bestehend im wesentlichen aus  
- unverzweigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub> Monoolefinen (Komponenten 04-9),  
- 0 bis 15 Mol-% Ethylen (Komponente E), bezogen auf die Komponente 04-9,  
- 0 bis 100 Mol-% gesättigten Kohlenwasserstoffen (Komponenten KG), bezogen auf die Komponenten 04-9,  
- 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Komponenten 04-9, an Olefinen mit mehr als 9 Kohlenwasserstoffatomen (Komponenten 0 > 9),  
- 0 bis 1 Mol-%, bezogen auf die Komponenten 04-9, an Propen (Komponente 03),  
- 0 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Komponenten 04-9, an sonstigen Kohlenwasserstoffen (Komponenten KS),  
bei einer Temperatur von 20 bis 350°C mit einem Metathesekatalysator in Kontakt bringt, mit der Maßgabe, daß der molare Anteil der Summe der 1-Olefine und der Summe der 2-Olefine an der Summe der Komponenten 04-9 und 0 > 9 jeweils mindestens 0,5% beträgt, sofern nicht die Mischung M1 gleichzeitig oder vorher einer Isomerisierung unterworfen wird, durch die der Anteil an 1- und 2-Olefin entsprechend eingestellt wird, und so eine Mischung M2 herstellt;  
II. in Schritt II aus der Mischung M2 eine Mischung M1 herstellt, indem man  
a) Propen und ggf. Komponenten 0 > 9 und Komponenten KS ganz oder teilweise entfernt und  
b) solche Mengen an Komponenten 04-09, maximal 1

Mol-% an Komponente E, bezogen auf die hinzugefügte Menge an Komponenten ...

**DE 101 43 160 A 1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Propen durch mehrfaches Durchlaufen der nachfolgend genannten Schrittfolge, wobei man

I. in Schritt I eine Mischung M1 bestehend im wesentlichen aus

- unverzweigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub> Monoolefinen (Komponenten O4-9),
- 0 bis 15 mol-% Ethylen (Komponente E), bezogen auf die Komponente O4-9,
- 0 bis 100 mol-% gesättigten Kohlenwasserstoffen (Komponenten KG), bezogen auf die Komponenten O4-9,
- 0 bis 30 mol-%, bezogen auf die Komponenten O4-9, an Olefinen mit mehr als 9 Kohlenwasserstoffatomen (Komponenten O > 9)
- 0 bis 1 mol-% bezogen auf die Komponenten O4-9, an Propen (Komponente O3)
- 0 bis 10 mol-%, bezogen auf die Komponenten O4-9, an sonstigen Kohlenwasserstoffen (Komponenten KS)

bei einer Temperatur von 20 bis 350°C mit einem Metathesekatalysator in Kontakt bringt, mit der Maßgabe, daß der molare Anteil der Summe der 1-Olefine und der Summe der 2-Olefine an der Summe der Komponenten O4-9 und O > 9 jeweils mindestens 0,5 % beträgt, sofern nicht die Mischung M1 gleichzeitig oder vorher einer Isomerisierung unterworfen wird, durch die der Anteil an 1- und 2-Olefin entsprechend eingestellt wird, und so eine Mischung M2 herstellt

II. in Schritt II aus der Mischung M2 eine Mischung M1 herstellt, indem man

- a) Propen und ggf. Komponenten O > 9 und Komponenten KS ganz oder teilweise entfernt und
- b) solche Mengen an Komponenten O4-9, maximal 1 mol-% an Komponente E, bezogen auf die hinzugefügte Mengen an Komponenten O4-9, und ggf sonstige gesättigte oder olefinisch-ungesättigte Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die hinzugefügte Mengen an Komponenten O4-9, hinzufügt.

[0002] Es ist allgemein bekannt, daß mit Naphtha betriebene Steamcracker vor allem dazu genutzt werden, um ungesättigte Kohlenwasserstoffe bereitzustellen, die als Ausgangsprodukte für die Herstellung weiterer höher veredelter organischer Verbindungen dienen können. Besonders wertvolle Ausgangsprodukte sind Ethylen, Propylen, Butene und einen Phenylring enthaltende Kohlenwasserstoffe. Da einerseits das Produktespektrum des Steamcrackers, was die genannten Wertprodukte betrifft, nur in engen Grenzen einflußbar ist, andererseits der Bedarf an den einzelnen Wertprodukten z. T. jedoch sehr unterschiedlich ist, besteht ein besonderes Interesse daran, Verfahren bereitzustellen, einzelne dieser Wertprodukte, die lokal oder zeitlich bedingt in geringerem Ausmaß als andere benötigt werden, ineinander umzuwandeln, um so auf den jeweiligen Bedarf an den einzelnen Wertprodukten flexibel reagieren zu können.

[0003] Ein häufig auftretendes Problem ist es, daß Olefine mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen in ausreichendem Umfang zur Verfügung stehen, jedoch Propen und Ethylen besonders gefragt sind.

[0004] Verfahren zur Herstellung von Propen durch Metathesereaktionen aus anderen olefinischen Kohlenwasserstoffen sind z. B. aus folgenden Dokumenten bekannt.

[0005] Aus US 3785957 durch Umsetzung von 1- mit 2-Buten mit einem hohen Anteil an Ethylen an MoO<sub>3</sub> und CoO auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0006] Die EP-A-691318 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Butenen und Propenen aus Ethylen und Pentenen.

[0007] Aus der DE-A-199 32 060 ist ein Verfahren zur Herstellung von C<sub>5</sub>-/C<sub>6</sub>-Olefinen, wobei ebenfalls Propen erzeugt wird, bekannt. Dabei werden Butene einer Metathese unterworfen und aus der Reaktionsmischung Ethylen, Propen Pentene und Hexene abgetrennt. Lediglich das nicht umgesetzte Buten wird als Kreisstrom zurückgeführt.

[0008] Die DE-A-198 13 720 sowie die nicht-veröffentlichten DE-A-100 13 253, 101 30 958 und 101 18 634 betreffen Verfahren zur Umwandlung von C<sub>4</sub>- und höheren Olefinen zu Propen. Hierbei werden jedoch in verhältnismäßig großen Mengen Ethylen eingesetzt, welches bei der Metathese verbraucht wird.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem man im wesentlichen ausschließlich ausgehend von olefinischen Kohlenwasserstoffen mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen gezielt Propen herstellen kann.

[0010] Die erfindungsgemäß eingesetzte Mischung M1 besteht bevorzugt im wesentlichen aus

- unverzweigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub>-Monoolefinen (Komponente O4-9),
- 0,01 bis 15 mol-% Ethylen (Komponente E), bezogen auf die Komponente O4-9,
- 0 bis 100 mol-% gesättigten Kohlenwasserstoffen (Komponenten KG), bezogen auf die Komponente O4-9,
- 0 bis 30 mol-%, bezogen auf die Komponenten O4-9, an Olefinen mit mehr als 9 Kohlenwasserstoffatomen (Komponenten O > 9)
- 0 bis 1 mol-% bezogen auf die Komponente O4-9, an Propen (Komponente O3)
- 0 bis 10 mol-%, bezogen auf die Komponenten O4-9, an sonstigen Kohlenwasserstoffen (Komponenten KS)

[0011] Als Komponenten O4-9 kommen vor allem 1- und 2-Butene, n-Pentene n-Hexene, n-Octene und n-Nonene in Betracht.

[0012] Bei den Komponenten O > 9 handelt es sich vor allem um unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit einer olefinischen Doppelbindung wie Decene, Undecene oder Dodecene und Homologe.

[0013] Als gesättigte Kohlenwasserstoffe (Komponenten KG) kommen vor allem gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan, Butane, Isobutane, Neopentan, Isopentan, Methylcyclopropan in Betracht. Als sonstige Kohlenwasserstoffe (Komponenten KS) kommen vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Styrol oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie 1,3-Butadien in Betracht.

[0014] Der Anteil an 1- und 2-Olefinen an der Summe der Komponenten O4-9 und O > 9 kann frei gewählt werden, wenn die Metathesereaktion unter Bedingungen durchgeführt wird, unter denen gleichzeitig eine statistische Isomerisierung Komponenten O4-9 stattfindet. Sofern dies nicht der Fall ist, beträgt der molare Anteil der Summe der 1-Olefine und der Summe der 2-Olefine an der Summe der Komponenten O4-9 und O > 9 jeweils mindestens 0,5%.

[0015] Als Metathesekatalysatoren, mit denen man die Mischung M1 für die gewünschte Reaktion in Kontakt bringt, wenn der definitionsgemäße Anteil der 1- und 2-Iso-

mere vorliegt, eignen sich Katalysatoren, enthaltend eine Verbindung eines Metalls der Gruppen VIb oder VIIb des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise enthält der Metathesekatalysator ein Oxid eines Metalls der Gruppe VIb oder VIIb des Periodensystems. Insbesondere ist der Metathesekatalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$ . Solche geeigneten Katalysatoren und deren Herstellung sind z. B. beschrieben in DE-A-100 13 253.

[0016] Die Umsetzung kann sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase durchgeführt werden.

[0017] In flüssiger Phase wird die Metathese bevorzugt bei 0 bis 110°C und in der Gasphase bei 150 bis 350°C durchgeführt.

[0018] Der Druck beträgt im allgemeinen 10 bis 15 bar, sofern in der Flüssigphase und 1 bis 5 bar sofern in der Gasphase gearbeitet wird.

[0019] Üblicherweise sind Reaktionszeiten von 1 bis 5 h ausreichend.

[0020] Soll die Metathese unter isomerisierenden Bedingungen durchgeführt werden, was unabhängig vom Anteil von 1- und 2-Olefinen, bezogen auf die Komponenten O4–9 und O > 9 in der Mischung M1, generell bevorzugt ist, so stehen 2 Möglichkeiten zur Auswahl:

1. Man arbeitet bei Temperaturen von 110 bis 350°C und Drücken von 1 bis 60 bar, besonders bevorzugt bei etwa 150°C und etwa 5 bar mit  $\text{Re}_2\text{O}_7$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Katalysator.

2. Man setzt Katalysatorpackungen ein, die neben den vorgenannten Metathesekatalysatoren auch hiervon verschiedene Isomerisierungskatalysatoren enthalten. Die Isomerisierungskatalysatoren enthalten ein Metall aus den Gruppen Ia, Iia, IIIb, IVb, Vb oder VIII des Periodensystems der Elemente oder eine Verbindung davon. Vorzugsweise ist der Isomerisierungskatalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Die Katalysatoren sind generell auf den üblichen, dem Fachmann bekannten Materialien geträgert. Beispiele für geeignete Materialien umfassen  $\text{SiO}_2$ , gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  oder Mischungen dieser Materialien.

[0021] Die erfindungsgemäße Umsetzung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen, z. B. indem man einen Flüssig- oder Gasstrom, gebildet aus der Mischung M1, kontinuierlich in eine Reaktionszone leitet, dort mit dem Metathesekatalysator in Kontakt bringt und aus der Reaktionszone kontinuierlich einen Stoffstrom II entfernt.

[0022] Im allgemeinen wird in Schritt II aus der Mischung M2 wiederum kontinuierlich eine Mischung M1 hergestellt, indem man Stoffstrom II

a) Propen und ggf. Komponenten O > 9, KG und KS ganz oder teilweise entzieht (Schritt IIa) und

b) solche Mengen an Komponenten O4–O9, maximal 1 mol-% an Komponente E und ggf sonstige gesättigte oder olefinisch-ungesättigte Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die zugefügte Mengen an Komponenten O4–O9, zusetzt (Schritt IIb).

[0023] Als die in Schritt IIa entfernten Komponenten sind nur solche Komponente zu verstehen, die aus dem System endgültig abgetrennt werden und somit nicht mehr zur Herstellung von Mischung M1 verwendet werden, jedoch nicht solche, die in einem Zwischenschritt oder Zwischenstufe von Schritt I oder II aus der Mischung M1 oder M2 oder daraus entfernten Bestandteilen zunächst abgetrennt werden,

anschließend jedoch wieder zurückgeführt werden. Gleiches gilt sinngemäß für die in Schritt IIb hinzugefügten Komponenten, d. h. hierzu zählen nur solche, die dem System von außen hinzugefügt werden. Hierzu zählen folglich nicht solche Komponenten, die zunächst der Mischung M1 oder M2 oder einem daraus entfernten Bestandteil zunächst abgetrennt wurden und anschließend wieder zur Herstellung der Mischung 1 verwendet werden.

[0024] Eine Menge einer bestimmten Komponente gilt auch dann nicht als im Sinne von Schritt IIa als entfernt, wenn sie zwar aus dem System entfernt wird und nicht rückgeführt wird, jedoch die gleiche Menge der gleichen Komponente, die aus einer anderen Quelle stammt, der Mischung M1 oder M2 wieder hinzugefügt wird. Dies gilt auch entsprechend für die gemäß 2b hinzugefügten Komponenten.

[0025] Schritte I und II stellen die beiden Schritte einer Schrittfolge dar, die mehrfach wiederholt wird, was bevorzugt auf die Weise geschieht, daß es sich um einen kontinuierlich betriebenes Verfahren mit einem permanenten Stoffstrom handelt, der abwechselnd die Schritte I und II durchläuft.

[0026] Im allgemeinen wird in Schritt II so vorgegangen, daß die Masse der Summe an hinzugefügten Stoffmengen der Masse der Summe an entfernten Stoffmengen im wesentlichen entspricht.

[0027] Die Entfernung des Propens aus der Mischung M2 wird bevorzugt durchgeführt, indem man aus der Mischung M2 Propen und ggf. darin vorhandenes Ethylen von den höhersiedenden Komponenten abdestilliert und das Ethylen sowie den Destillationsrückstand zur Herstellung von Mischung M1 verwendet. Das so zurückgeführte Ethylen ist, wie vorstehend ausgeführt, kein Ethylen, das bei der Berechnung der gemäß Schritt IIb maximal zugelassenen hinzugefügten Ethylenmenge Berücksichtigung fände.

[0028] Die Entfernung von Komponenten O > 9 wird bevorzugt ebenfalls destillativ durchgeführt. Dies geschieht bevorzugt, um eine Anreicherung dieser Komponenten über den definitionsgemäßen Maximalgehalt in Mischung M1 zu verhindern.

[0029] Das Hinzufügen der Komponenten O4–9 in der Form bewirkt, daß man einer Mischung M2, aus der gemäß Schritt IIb Propen und ggf. Komponente O > 9 entfernt wurde, eine Mischung M3 zugesetzt wird, bestehend aus Komponenten O4–O9, maximal 1 mol-% an Komponente E, bezogen auf die zugefügte Mengen an Komponenten O4–O9, und ggf sonstige gesättigte oder olefinisch-ungesättigte Kohlenwasserstoffe zusetzt.

[0030] Bevorzugt besteht die Mischung M3 im wesentlichen aus n-Butenen, n-Penten oder n-Hexenen oder Mischungen hiervon.

[0031] Es können als Mischungen M3 durch FCC-Cracken, o. verwandte Prozesse hergestellte Mischungen, weiterhin aus vorigen Metathese Prozessen isolierte n-Pentenschnitte oder Hexenschnitte eingesetzt werden.

[0032] Weiterhin kommen als Mischungen M3 in Betracht Olefinschnitte aus thermischen Crackprozessen wie Steamcracking oder Raffinerieprozesse (Visbreaking, Flexicoking, delayed Coking). Für das thermische Cracken können dabei beliebige Edukte verwendet werden, bekannt sind beispielsweise Ethan, Propan, Butan, Raffinat II, Naphtha, Gasöl oder Vakuumgasöl.

[0033] Weiterhin können für das erfindungsgemäße Verfahren Mischungen M3 verwendet werden, die durch katalytisches Cracken erhalten werden (FCC = Fluidized Catalyst Cracking oder auch Hydrocracking).

[0034] Nach angemessener Aufarbeitung sind alle diese Ströme als Mischungen M3 geeignet.

[0035] Die Mischung M3 wird bevorzugt bereitgestellt,

indem man

- Naphtha oder eine sonstige Kohlenwasserstoffverbindung einem Steamcracking- oder FCC-Prozess (Fluid-Catalytic-Cracking-Prozess) unterwirft und aus dem dabei gebildeten Stoffstrom einen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstofffraktion abzieht
- aus der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstofffraktion einen im wesentlichen aus Isobuten, 1,-Buten, 2-Buten und Butanen bestehenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) herstellt, indem man mittels Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu Butenen oder Butanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation entfernt
- aus dem Raffinat I den wesentlichen Anteil des Isobutens durch chemische, physikalisch-chemische oder physikalische Methoden abtrennt und auf diese Weise ein Raffinat II erhält,
- das Raffinat II durch Behandlung mit Adsorbentmaterialien von Katalysatorgiften befreit und auf diese Weise Mischung M3 erhält.

[0036] Einzelheiten zu der Vorgehensweise bei diesen Schritten sind allgemein bekannt und können ebenfalls der DE-A-100 13 253 entnommen werden.

[0037] Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, daß man ohne oder mit nur geringfügigem Verbrauch von extern zugeführtem Ethylen aus C<sub>4</sub>- und höheren olefinischen Kohlenwasserstoffen durch deren Metathese Propen herstellen kann. Dies gelingt besonders effektiv, wenn man vor oder gleichzeitig mit der Metathese die C<sub>4</sub>- und höheren olefinischen Kohlenwasserstoffe einer Isomerisierung unterwirft, wobei 1- und 2-Olefine und Ethylen gebildet werden. Bei der isomerisierenden Metathese gebildetes Ethylen und 1-Olefine reagieren mit 2-Olefinen zu Propen.

[0038] Die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung beruht also auf der vorteilhaften Kombination von 4 Reaktionen:

- a) Selbstmetathese von zwei 1-Olefinen zu Ethylen und internem Olefin (z. B. 1-Buten + 1-Buten → Ethylen + 3-Hexen)
- b) Ethenolyse von 2-Olefinen mit Ethylen zu Propylen und einem 1-Olefin (z. B. 2-Buten + Ethylen → Propen + Propen oder 2-Hexen + Ethylen → Propen + 1-Penten)
- c) Kreuzmetathese von 1-Olefinen und 2-Olefinen (z. B. 1-Buten + 2-Buten → Propen + 2-Penten)
- d) statistischen Isomerisierung, um wieder einen gewissen Anteil an 1- und 2-Olefinen zu erzeugen (z. B. 1- oder 2-Hexen aus 3-Hexen)

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Propen durch mehrfaches Durchlaufen der nachfolgend genannten Schrittfolge, wobei man

I. in Schritt I eine Mischung M1 bestehend im wesentlichen aus

- unverzweigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>9</sub> Monoolefinen (Komponenten O4-9),
- 0 bis 15 mol-% Ethylen (Komponente E), bezogen auf die Komponente O4-9,
- 0 bis 100 mol-% gesättigten Kohlenwasserstoffen (Komponenten KG), bezogen auf die Komponenten O4-9,
- 0 bis 30 mol-%, bezogen auf die Kompo-

nenten O4-9, an Olefinen mit mehr als 9 Kohlenwasserstoffatomen (Komponenten O > 9)

- 0 bis 1 mol-% bezogen auf die Komponenten O4-9, an Propen (Komponente O3)
- 0 bis 10 mol-%, bezogen auf die Komponenten O4-9, an sonstigen Kohlenwasserstoffen (Komponenten KS)

bei einer Temperatur von 20 bis 350°C mit einem Metathesekatalysator in Kontakt bringt, mit der Maßgabe, daß der molare Anteil der Summe der 1-Olefine und der Summe der 2-Olefine an der Summe der Komponenten O4-9 und O > 9 jeweils mindestens 0,5% beträgt, sofern nicht die Mischung M1 gleichzeitig oder vorher einer Isomerisierung unterworfen wird, durch die der Anteil an 1- und 2-Olefin entsprechend eingestellt wird, und so eine Mischung M2 herstellt

II. in Schritt II aus der Mischung M2 eine Mischung M1 herstellt, indem man

- a) Propen und ggf. Komponenten O > 9 und Komponenten KS ganz oder teilweise entfernt und
- b) solche Mengen an Komponenten O4-O9, maximal 1 mol-% an Komponente E, bezogen auf die hinzugefügte Mengen an Komponenten O4-O9, und ggf sonstige gesättigte oder olefinisch-ungesättigte Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die hinzugefügte Mengen an Komponenten O4-O9, hinzufügt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Metathesekatalysatoren Verbindungen eines Metalls, das der VI.b., VII.b. oder VIII. Nebengruppe angehört, einsetzt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei man die gleichzeitig mit der Metathese durchgeführte Isomerisierung in Schritt 1 bewirkt, indem man entweder

- als Metathesekatalysator Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet und die Mischung M1 mit dem Katalysator bei Temperaturen von 110 bis 350°C und Drücken von 1 bis 60 bar in Kontakt bringt, oder
- die Mischung M1 mit Katalysatorpackungen in Kontakt bringt, die neben einem Metall, das der VI.b., VII.b. oder VIII. Nebengruppe angehört, auch übliche Isomerisierungskatalysatoren enthalten.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man in Schritt II die Komponente O > 9 in solchen Mengen abtrennt, daß sich ihr Anteil in M1 in 2 aufeinanderfolgenden Schrittfolgen nicht erhöht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man das Hinzufügen der Komponenten O4-9 in der Form bewirkt, daß man eine Mischung M3, bestehend im wesentlichen aus n-Butenen, n-Penten oder n-Hexenen oder Mischungen hiervon einsetzt.

6. Verfahren nach den Anspruch 5, wobei man die Mischung M3 herstellt, indem man

- Naphtha oder sonstige Kohlenwasserstoffverbindungen einem Steamcracking- oder FCC-Prozess unterwirft und aus dem dabei gebildeten Stoffstrom eine C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstofffraktion abzieht
- aus der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstofffraktion einen im wesentlichen aus Isobuten, 1,-Buten, 2-Buten und Butanen bestehenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) herstellt, indem man mittels Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu Butenen

oder Butanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation entfernt

– aus dem Raffinat I den wesentlichen Anteil des Isobutens durch chemische, physikalisch-chemische oder physikalische Methoden abtrennt und auf diese Weise ein Raffinat II erhält

– das Raffinat II durch Behandlung mit Adsorbentmaterialien von Katalysatorgiften befreit und auf diese Weise Mischung M3 erhält.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei man die Abtrennung des Propens aus der Mischung M2 durchführt, indem man aus der Mischung M2 Propen und Ethylen von den höhersiedenden Komponenten andestilliert und das Ethylen sowie den Destillationsrückstand zur Herstellung von Mischung M1 verwendet.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei die mehrfache Wiederholung der Schrittfolge enthaltend die Schritte I und II in der Weise geschieht, daß es sich um einen kontinuierlich betriebenen Verfahren mit einem permanenten Stoffstrom handelt, der abwechselnd die Schritte I und II durchläuft.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -